

Сопоставление способов расчета сечений рассеяния в рентгеновской области спектра[§]

А.Л. Цветянский*, А.Н. Еритенко, А.А. Полев

ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», Российская Федерация, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105

*Адрес для переписки: Цветянский Александр Леонидович, E-mail: jecker@inbox.ru

Поступила в редакцию 17 ноября 2014 г., после исправлений 5 апреля 2015 г.

Проведено сравнение различных вариантов расчетов дифференциальных сечений рассеяния с экспериментально полученными значениями. Расчеты выполнены для случая рассеяния фотонов с энергией 22.1 кэВ, что соответствует характеристической линии AgK_{α} , на атомах химических элементов с $6 < Z < 81$ и угла рассеяния 133° . Экспериментальные данные сопоставлены с результатами расчетов на основе различных модификаций форм-факторных (FF) приближений без учета (MFF) и с учетом аномального рассеяния (ASFs); по аппроксимационным уравнениям для атомных форм-факторов и некогерентной функции рассеяния для широкого диапазона ($Z = 1-100$) атомов химических элементов и параметра $\frac{1}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, результатов расчетов по программе Xraylib, в которой используется аппроксимация кубическими сплайнами квантово-механических расчетов, а также приближенных формул. Проведены количественные оценки отличий измеренных и расчетных результатов дифференциальных сечений рассеяния. Уточнено значение величины поправки на аномальное рассеяние в приближенной формуле для расчета дифференциального сечения когерентного рассеяния, предложенной А.В. Бахтиаровым и Г.А. Пшеничным.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, рассеянное излучение, дифференциальные сечения когерентного и некогерентного рассеяния, аномальное рассеяние, форм-факторы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 115-120

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.003

Comparison of calculation methods for sections of dispersion in X-ray spectral region[§]

A.L.Tsvetyanskii*, A.N.Eritenko and A.A.Polev

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Southern Federal University", 105, ul. B.Sadovaia, Rostov-na-Donu, 344004, Russian Federation

Corresponding author: Alexander L. Tsvetyanskii, E-mail: jecker@inbox.ru

Submitted 17 November 2014, received in revised form 05 April 2015

Coherent and non-coherent dispersion of the x-rayed photons on atoms, molecules and solid body at subzero energies of photons (less than 60 keV) is an important instrument for the receipt of information about structural properties of materials and their chemical composition. In the real work comparison of results of calculations is conducted in differential coefficients of coherent and non-coherent dispersion of different approaching with experimentally measuring. Calculations are executed in the form-factorial approaching (FF) without (MFF) and with taking into account anomalous dispersion (ASFs); on approximation equalizations of atomic form-factors and non-coherent function of dispersion for the wide field of numbers of chemical elements and parameter; on the program Xraylib, in that approximation is used the cube splines of quantum-mechanical calculations, and also on close formulas based on Thomas Fermi method. Calculations and experimental measuring are conducted for dispersion of photons with energy 22.1 keV, that corresponds to the characteristic line of AgK_{α} on elements with atomic numbers $6 < Z < 81$ and angle of dispersion 133° . The quantitative estimations of difference of the expected values of sections of dispersion and measured are got.

[§] Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектальному анализу (г. Иркутск, 2014).

[§] Article prepared on the basis of the report submitted to the VIII All-Russian Conference on X-ray analysis (Irkutsk, 2014).

Values are specified by permanent screening in a close formula for the calculation of coefficient of coherent dispersion. A value is specified by permanent screening in a close formula for the calculation of coefficient of coherent dispersion. It is shown that change of value permanent screening from 2 to 0.3 notably improves convergence of results of calculation with an experiment. It is turned out that the calculations of sections for multielectronic atoms (large Z) give the most divergences with the results of experiment.

Keywords: the dissipated x-rayed radiation, sections of coherent and non-coherent dispersion, form-factorial approaching.

Введение

Когерентное и некогерентное рассеяние рентгеновских фотонов на атомах, молекулах и твердом теле при относительно низких энергиях фотонов (менее 60 кэВ) позволяет получить важную информацию о структурных свойствах материалов и их химическом составе. Вблизи краев поглощения когерентное рассеяние скачкообразно изменяется. Это дает информацию о внутреннем строении атомов и макромолекул, а медицинской диагностике – возможность визуализации.

Цель и задачи исследования

В исследованиях [1-3] используются рассчитанные интенсивности рассеянного излучения. В этих случаях необходимо знание дифференциальных сечений рассеяния для различных длин волн и углов рассеяния. В отечественной литературе такие данные содержатся в работах [4, 5]. Однако в них приведены результаты квантово-механических расчетов сечений рассеяния применительно к некоторым длинам волн характеристических линий наиболее часто встречающихся анодов рентгеновских трубок и ограниченного числа углов рассеяния. Для других длин волн и углов рассеяния требуется проведение интерполяционной процедуры, что может привести к существенным погрешностям в расчетах, особенно когда требуется рассчитать вклад в интенсивность рассеяния тормозного спектра трубки [1]. Поэтому представляется целесообразным использование проверенных аппроксимационных соотношений, позволяющих рассчитывать сечения рассеяния для любых длин волн и углов рассеяния.

Целью настоящей работы является сопоставление результатов различных способов расчетов дифференциальных сечений рассеяния по материалам работ [6-11] с экспериментально полученными значениями [6, 7, 11]. Расчеты и экспериментальные измерения проведены для рассеяния фотонов с энергией 22.1 кэВ, что соответствует характеристической линии $\text{AgK}\alpha$, на атомах химических элементов с номерами $6 < Z < 81$ и угле рассеяния $\theta = 133^\circ$.

Экспериментальные данные сопоставлены с результатами расчетов дифференциальных сечений рассеяния с использованием различных приближений:

- форм-факторов (FF);

- модифицированных форм-факторов (MFF) без учета и с учетом аномального рассеяния (MFF + ASFs) [6];

- аппроксимационных уравнений атомных форм-факторов и функции некогерентного рассеяния $S(q, Z)$ для широкого диапазона ($Z = 1-100$) атомов химических элементов и параметра $q = \frac{1}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ [8], полученных по данным [9], рассчитанных в нерелятивистском приближении;

- программы Xraylib [10], в которой применяются аппроксимация кубическими сплайнами квантово-механических расчетов [9];

- приближенных формул работы [12, 13], основанных на методе Томаса-Ферми.

Аппаратура и условия измерений

В настоящей работе использованы экспериментальные результаты из [6, 7, 11]. Подробные описания экспериментальных условий и учет влияющих на результаты измерений факторов приведены в [6, 7]. Источником рентгеновских фотонов ($\text{AgK}\alpha$) с энергией 22.1 кэВ служил радиоизотоп ^{109}Cd . Регистрация рассеянного излучения от мишеней проводилась Si(Li) – детектором с разрешением 180 эВ для энергии 5.89 кэВ. В качестве мишеней использовали спектроскопически чистые самоподдерживающиеся фольги C, Ge, Ag, Ho, Tm, Yb и Tl с поверхностной плотностью от 40 до 200 мг/см², а также S, As, Se, RbCl, Te, BaCO₃ и Sm₂O₃ (от 300 до 1000 мг/см²). Для учета поглощающих характеристик мишеней вводили поправку β , которую рассчитывали для каждой мишени в предположении нормального падения излучения на детектор. Величина β изменялась в диапазоне от 0.039 до 0.999 в зависимости от величины поверхностной плотности и атомного номера мишени [7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-4 приведены результаты расчетов и экспериментальные значения. Из них видно, что результаты расчетов для $Z < 40$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Из графика рис.1 следует, что результаты расчетов по [8] имеют резкие скачки при больших значениях атомных номеров Z . Возможно, причинами скачков могут являться сложности расчетов сечений когерентного рассеяния многоэлектронных атомов, связанные с неучетом релятивистских эффектов [9], а также неточности аппроксимационных зависимостей [8] форм-факторов от Z для конкретно-

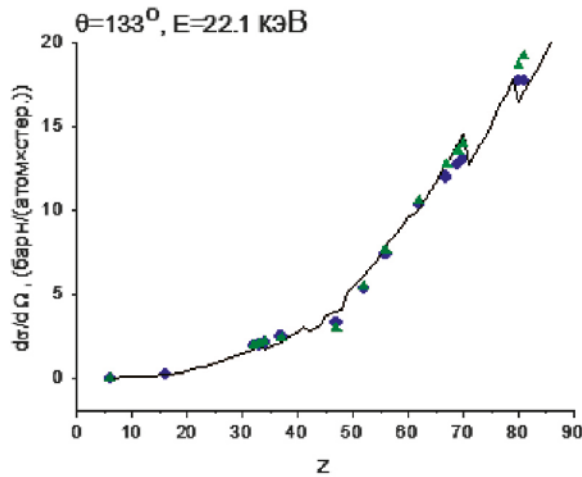


Рис. 1. Зависимости сечения когерентного рассеяния от атомного номера элемента: ● – эксперимент [6], ▲ – s-matrix [6], — – FF [8]

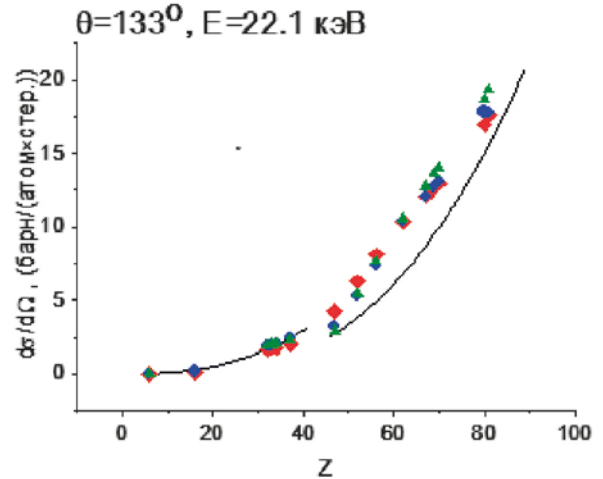


Рис. 2. Зависимости сечения когерентного рассеяния от атомного номера элемента: ● – эксперимент [6], ▲ – s-matrix [6], ◆ – MF [6], — – [12]

го значения параметра $\frac{1}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$. Для атомных номеров $Z \sim 40-45$ наблюдается влияние аномального рассеяния, что проявляется в особенностях экспериментальной кривой. На рис.2 представлены результаты расчетов [6] с использованием методов MF и S-матрицы, а также по формуле (1) из [12-13], справедливой при $1.1\lambda_K < \lambda < 0.9\lambda_{L1}$

$$\frac{d\sigma^{\text{кр}}}{d\Omega} \approx \frac{d\sigma^T}{d\Omega} [Z(e^{-g} + 0,12) - 2]^2 \quad (1)$$

Здесь $g = (5.91/\lambda) \sin(\theta/2) Z^{-1/3}$, $\frac{d\sigma^T}{d\Omega} = r_0^2 (1 + \cos^2 \theta)$ – формула Томсона для расчета дифференциального сечения когерентного рассеяния на свободном электроном, r_0 классический радиус электрона, равный $r_0^2 = 7,94 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$.

Следует обратить внимание на то, что для химических элементов с $Z < 40$ результаты расчетов весьма удовлетворительно согласуются с экспериментом, однако после $Z = 40$ наблюдается систематическое занижение результатов расчетов по [12]. Вероятно, это связано с тем, что в формуле (1) из [12] учет аномального рассеяния осуществляется уменьшением значения атомного форм-фактора на 2 (число K-электронов). Как показали наши исследования, использование значения 0.3 этого параметра существенно улучшает сходимость результатов расчетов с экспериментом, что наглядно иллюстрируется рис. 5. Следует ожидать, что значения поправки, по-видимому, будут меняться в зависимости от энергии и угла рассеяния, но это является предметом отдельного исследования. Обратим внимание на то, что постоянная поправка на аномальное рассеяние (равная 2) вдали от края поглощения в приближенной формуле Бахтиярова–Пшеничного получена для зависимости сечения когерентного рассеяния от энергии первичных фотонов и, по-видимому, не может быть распространена на зависимость когерентно-

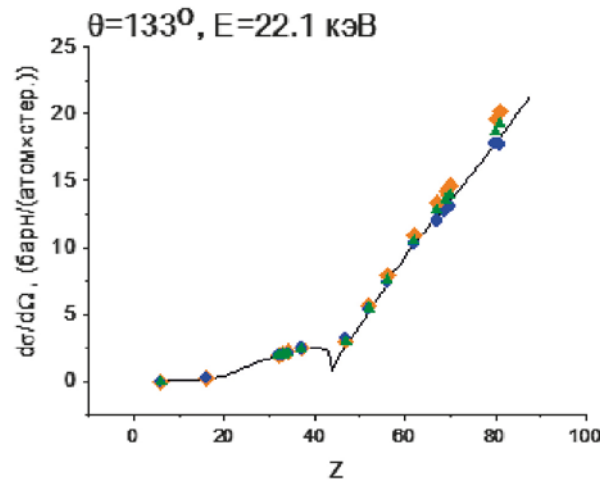


Рис. 3. Зависимость сечений когерентного рассеяния от атомного номера элемента: ● – эксперимент [6], ▲ – s-matrix [6], ◆ – MF+ASF [6], — – FF+ASF [10]

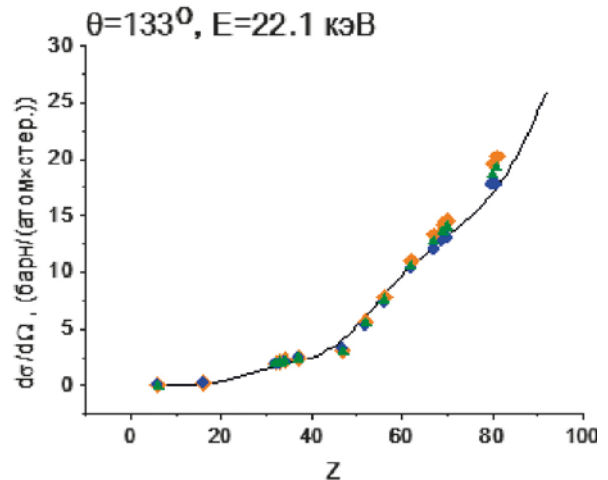


Рис. 4. Зависимость рассчитанных и измеренных сечений когерентного рассеяния от атомного номера элемента: ● – эксперимент [6], ▲ – s-matrix [6], ◆ – MF+ASF [6], — – FF [10]

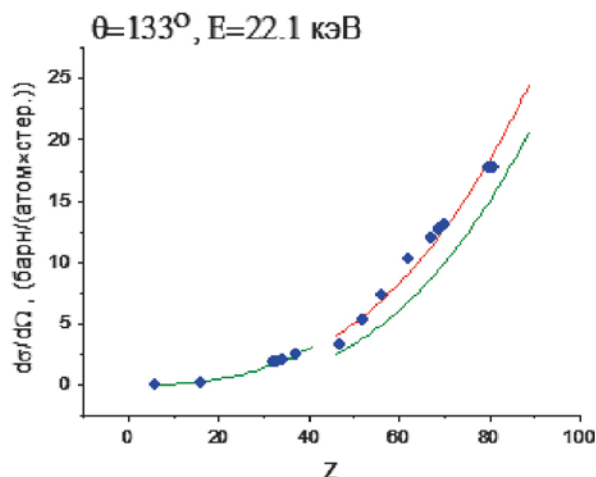


Рис. 5. Сопоставление зависимостей сечений когерентного рассеяния от атомного номера элемента, рассчитанных при различных значениях фактора аномального рассеяния: ● – эксперимент [6], — 2 [12], — 0.3 [12]

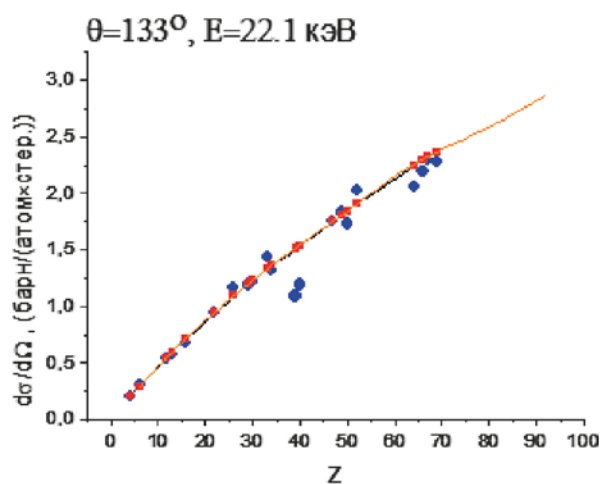


Рис. 6. Зависимость рассчитанных и измеренных сечений некогерентного рассеяния от атомного номера элемента: ● – эксперимент [7], ■ – [7], — [10]

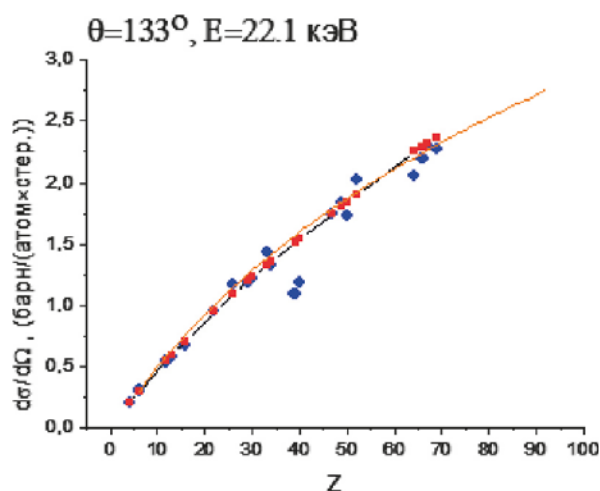


Рис. 7. Зависимость рассчитанных и измеренных сечений некогерентного рассеяния от атомного номера элемента: ● – эксперимент [7], ■ – [7], — [12]

го рассеяния от атомного номера рассеивающего элемента при постоянной энергии (длине волны) первичных фотонов

На рис. 4-5 приведены результаты расчетов в приближении MFF+ASF [6], по программе Xraylib [9] с учетом и без учета аномального рассеяния и S-матрицы. Как и на рис.1-2, различие между значениями сечений когерентного рассеяния, рассчитанными разными методами, начинает существенно проявляться для атомов с большими Z.

Сопоставление расчетов сечений некогерентного рассеяния с использованием различных приближений функции некогерентного рассеяния $S(q, Z)$ с экспериментом [7, 10] и приближенной формулы [12-13]

$$\frac{d\sigma^{\text{нк}}}{d\Omega} \approx \frac{d\sigma^{\text{KNT}}}{d\Omega} Z(1 - e^{-5\nu}). \quad (2)$$

показано на рис. 6-8.

Здесь $\nu = \frac{2.21}{Z^{2/3}} \cdot \frac{\sin(\theta/2)}{\lambda} \cdot \frac{d\sigma^{\text{KNT}}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{E_1}{E_s}\right)^2 \left(\frac{E_1}{E_s} + \frac{E_s}{E_1} - \sin^2\theta\right)$ – формула Клейна-Нишины-Тамма для расчета дифференциального сечения комптоновского рассеяния фотона на свободном электроном, E_1 и E_s – энергия фотона до и после рассеяния.

Отметим, что, как и для когерентного рассеяния, наблюдается расхождение между расчетами и экспериментом, увеличивающееся с атомным номером Z. Нарушение монотонности зависимости сечения некогерентного рассеяния при $Z \approx 45$ и $Z \approx 80$ объясняется тем, что в работе [8] проведена оптимизация параметров для каждого атомного номера Z по q, то есть от энергии фотонов. Существенное отличие экспериментальных данных от теоретических расчетов наблюдается для $Z = 39$ и 40. Авторы [7] также обращают внимание на эту особенность экспериментальных данных и предполагают, что для улучшения согласия с экспериментом в расчетах необходимо использовать релятивистские поправки. Однако можно предположить,

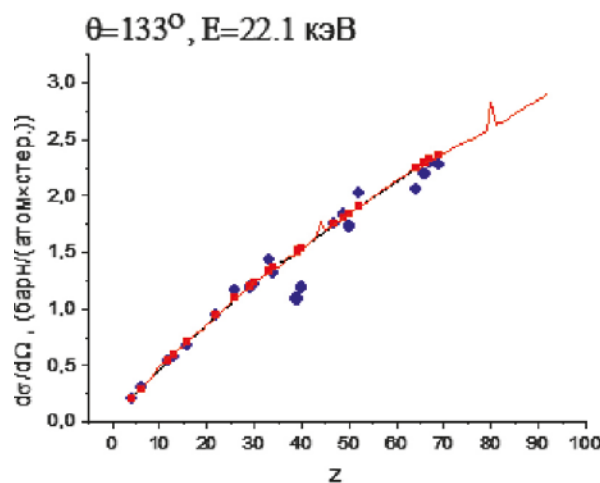


Рис. 8. Зависимость рассчитанных и измеренных сечений некогерентного рассеяния от атомного номера элемента: ● – эксперимент [7], ■ – [7], — [8]

что различие экспериментальных и рассчитанных значений сечений рассеяния связано с неполным учетом в эксперименте ослабляющих характеристик рассеивающей мишени.

Представляет интерес сравнение рассчитанных и полученных экспериментально сечений когерентного рассеяния в зависимости от энергии фотонов для конкретного Z . Результаты такого сравнения могут быть использованы в прикладных задачах, например, при восстановлении спектра рентгеновской трубки [1].

На рис. 9 приведены расчеты в различных приближениях зависимости сечения рассеяния Au от энергии фотонов в диапазоне $8.63 < E < 42.75$ кэВ и данные эксперимента [11]. Как видно из графиков, сильное отличие расчетов между собой и экспериментом наблюдается при малых энергиях. Некоторое занижение результатов расчетов по сравнению с экспериментом наблюдается в области энергий 21-26 кэВ. Аналогичные результаты наблюдаются для атомов Pb и Pt.

В табл. 1 и 2 представлены количественные оценки сходимости расчетных и экспериментальных значений дифференциальных сечений рассеяния.

Выводы и заключение

Таким образом, в итоге проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Результаты расчетов сечений рассеяния фотонов разными методами в целом удовлетворительно сопоставимы с экспериментальными данными. Согласие расчетов и эксперимента заметно ухудшается для больших атомных номеров ($Z > 60$);

Нарушение гладкости зависимости сечения когерентного рассеяния от атомного номера при использовании аппроксимационных формул работы [8] можно объяснить недостаточной их точностью в области больших атомных номеров;

Использование приближенной формулы [12] показало необходимость проведения коррекции поправки на аномальное рассеяние. Значения поправки, по-видимому, будут меняться в зависимо-

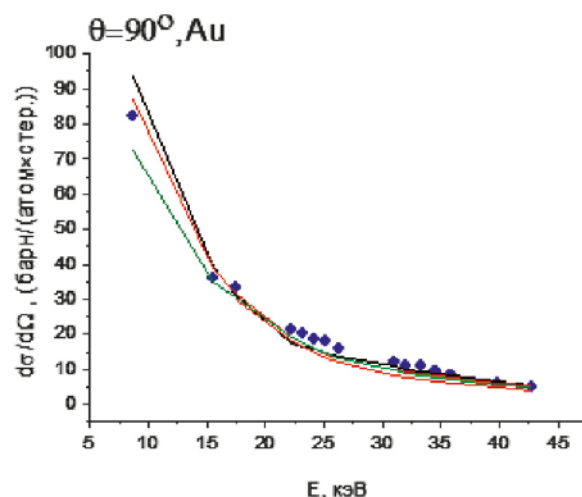


Рис. 9. Сопоставление зависимостей рассчитанных и измеренных сечений когерентного рассеяния атомов Au от энергии фотонов: • – эксперимент [6], — – FF [8], — – [12], — – FF [10], — – FF +ASF [10]

сти от энергии и угла рассеяния, что требует дополнительного исследования;

Наиболее предпочтительным, на наш взгляд, является использование алгоритмов расчетов сечений рассеяния работы [10], основанной на данных квантово-механических расчетов [9];

Для улучшения сходимости результатов расчета и эксперимента требуется усовершенствование методик измерений, в частности, учет влияния межатомных связей в веществе (особенно при малых энергиях);

В целом следует отметить, что удовлетворительное, а в ряде случаев хорошее, согласие между расчетными и экспериментальными значениями сечения рассеяния делает оправданным использование интенсивности рассеянного излучения в различных вариантах метода фундаментальных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болотоков А.А., Даничев В.В. Способ восстановления спектральной зависимости возбуждающего излучения в рентгенофлуоресцентных спектрометрах с капил-

Таблица 1

Сходимость расчетов сечений когерентного рассеяния различными методами с экспериментом [6]

Метод расчета сечений когерентного рассеяния	S-матрица [6]	MF+ASF [6]	MF [6]	[12]	[8]	FF [10]	FF+ASF [10]
Среднеквадратическая погрешность, %	5.8	8.5	12.4	28.3	14.1	11.9	6.2

Таблица 2

Сходимость расчетов сечений некогерентного рассеяния различными методами с экспериментом [7]

Метод расчета сечений некогерентного рассеяния	[7]	[12]	[8]	[10]
Среднеквадратическая погрешность, %	23.8	24.8	24.0	24.7

лярной оптикой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 4. С. 15-21.

2. Wegrzynek D, Markowicz A., Chaineo-Cano E. Application of the fundamental parameter method for *in situ* elemental determination using a portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer // X-ray spectrometry. 2003. V. 32, № 2. P. 119-128.

3. Ochi H., Watanabe S., Nakamura H. X-ray fluorescence analysis of lead in tin coating using the theoretical intensity of scattered x-rays // X-ray spectrometry. 2008. V. 37, № 3. P. 245-248.

4. Бахтиаров А.В., Чернобережская С.А. Коэффициенты рассеяния рентгеновских лучей. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1972. Вып.11. С. 200-218.

5. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, ГРФМЛ, 1982. 376 с.

6. Differential cross-section measurements for elastic scattering of 22.1 KeV photons by elements with $6 \leq Z \leq 81$ / A. Kumar [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. V. 194, №2. P. 105-114.

7. Differential cross-section measurements for inelastic scattering for 22.1 KeV photons by elements with $4 \leq Z \leq 69$ / A. Kumar [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. V.194, № 2. P. 99-104.

8. Szaloki I. Empirical equations for atomic form factor and incoherent scattering function // X-ray spectrometry. 1996. V. 25, № 1. P. 21-28.

9. Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross section / J.H. Hubbell [et al.] // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V. 4, № 3. P. 471-538.

10. The xraylib for X-ray-matter interactions. Recent developments / T. Shoonjans [et al.] // Spectrochimica Acta Part B. 2011. V. 66. P. 776-784.

11. Rao D.V., Cesareo R. and Gigante G.E. Elastic Scattering and the Associated Anomalous Dispersion in the Energy Range $8.63 \leq E \leq 42.75$ keV from Heavy Atoms // X-ray spectrometry. 1998. V. 27, № 6. P. 381-389.

12. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра. 1985. 144 с.

13. Бахтиаров А.В., Пшеничный Г.А. Формулы для приближенного расчета дифференциальных сечений рассеяния рентгеновского излучения малой энергии // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1973. № 12. С. 68-72.

REFERENCES

1. Bolotokov A.A., Danichev V.V. [Way of restoration of spectral dependence of exciting radiation in X-ray fluorescent spectrometers with capillary optics]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2008, vol.74, no.4, pp. 15-21 (in Russian).

2. Wegrzynek D, Markowicz A., Chaineo-Cano E. Application of the fundamental parameter method for *in situ* elemental determination using a portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer // X-ray spectrometry, 2003, vol.32, no. 2, pp. 119-128. DOI:10.1002/xrs.626

3. Ochi H., Watanabe S., Nakamura H. X-ray fluorescence analysis of lead in tin coating using the theoretical intensity of scattered x-rays // X-ray spectrometry, 2008, vol. 37, no. 3, pp. 245-248. DOI:10.1002/xrs.1054

4. Bakhtiarov A.V., Chernoberezhskaya S.A. [X-ray scattering coefficients]. *Аппаратура и методы рентгеновского анализа* [X-ray equipment and the methods of analysis.], Leningrad, 1972, no. 11, pp. 200-218 (in Russian).

5. Blokhin M.A., Shveitser I.G. *Rentgenospektral'nyi spravochnik* [X-ray reference]. Moscow, Science, GRFML, 1982, 374 p. (in Russian).

6. Kumar A., Shahi J.S., Mehta D, Singh N. Differential cross-section measurements for elastic scattering of 22.1 KeV photons by elements with $6 \leq Z \leq 81$ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002, vol. 194, no.2, pp. 105-114.

7. Kumar A., Shahi J.S., Puri S., Mehta D. Differential cross-section measurements for inelastic scattering for 22.1 KeV photons by elements with $4 \leq Z \leq 69$ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, vol.194, no.2, pp. 99-104.

8. Szaloki I. Empirical equations for atomic form factor and incoherent scattering function // X-ray spectrometry: 1996, vol.25, no.1, pp. 21-28. DOI: 10.1002/(SICI) 1097-4539. (199601)25:1<21::AID-XRS/32>3.0.CO;2-S

9. Hubbell J.H., Veilgele W.J., Briggs E.A., Brown R.T., Cromer D.T., Howerton R.J. Atomic form factors, incoherent scattering functions and photon scattering cross section // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1975, vol. no. 3, pp. 471-538.

10. Shoonjans T., Brunetti A., Golosio B., del Rio M.S., Sole V.A., Ferrero C., Vincze L. The xraylib for X-ray-matter interactions. Recent developments // Spectrochimica Acta Part B, 2011, vol. 66, pp. 776-784.

11. Rao D.V., Cesareo R. and Gigante G.E. Elastic Scattering and the Associated Anomalous Dispersion in the Energy Range $8.63 \leq E \leq 42.75$ KeV from Heavy Atoms // X-ray spectrometry, 1998, vol. 27, no. 6, pp. 381-389. DOI: 10.1002/ (SICI) 1097-4539 (199811/12) 27:6<381::AID-XRS284>3.0.CO;2-V

12. Bakhtiarov A.V. *Rentgenospektral'nyi analiz v geologii i geohimii* [X-ray analysis in geology and geochemistry]. Leningrad, Nedra, 1985, 144 p. (in Russian).

13. Bakhtiarov A.V., Pshenichnyi G.A. [Formulas for the approximate calculation of the differential cross sections of lowenergy X-rays] *Аппаратура и Методы Рентгеновского Анализа* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1973, no. 12, pp. 68-72 (in Russian).